

PIEZOELECTRIC CERAMIC AND PIEZOELECTRIC RESONATOR

Publication number: JP2001316182 (A)

Publication date: 2001-11-13

Inventor(s): EGUCHI TOMONOBU; NAKAI YASUHIRO; NAKAKUBO HITOSHI

Applicant(s): KYOCERA CORP

Classification:

- **International:** C04B35/00; C04B35/495; H01L41/09; H01L41/187; C04B35/00; C04B35/495; H01L41/09; H01L41/18; (IPC1-7): C04B35/495; H01L41/09; H01L41/187

- **European:**

Application number: JP20000130993 20000428

Priority number(s): JP20000130993 20000428

Abstract of JP 2001316182 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic capable of being improved in strength, together with to provide a piezoelectric ceramic having high mechanical quality modulus (Qm) and high frequency constant when used in thickness slipping oscillation mode. **SOLUTION:** This ceramic consists of perovskite compound oxide grain as a principal ingredient containing Na and Nb, and contains partially stabilized zirconia grain and/or contains stabilized zirconia by 0.3-3 wt.% to whole amount, and when representing it by a formula $(1-y) \text{Na}_x\text{NbO}_3-y (\text{M1}-a\text{Bia}) (\text{Li1}-b\text{M2b})\text{Of}$, M1 is at least one kind among K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, and Mg, and M2 is at least one kind among Ti, V, Nb, Ta and Sb, and x, y, a, b, f, respectively satisfy the conditions $0.95 \leq x \leq 1.02$, $y \leq 0.08$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, f is arbitrary.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-316182
(P2001-316182A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 B
			1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-130993(P2000-130993)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 江口 知宣

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中井 泰広

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中久保 仁

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器および圧電共振子

(57) 【要約】

【課題】強度を向上できる圧電磁器を提供することを目的とし、さらには、強度を向上できるとともに、厚み滑り振動モードを利用した場合において、機械的品質係数 (Q_m) が高く、周波数定数が高い圧電磁器を提供する。

【解決手段】NaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物粒子を主成分とし、部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3～3重量%含有するもので、 $(1-y)Na_xNbO_3-y(M1_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M2_b)O_f$ と表したとき、M1がK、Na、Li、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種、M2がTi、V、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種であり、x、y、a、b、fが、 $0.95 \leq x \leq 1.02$ 、 $y \leq 0.08$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、fは任意、を満足するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として、少なくともNaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3～3重量%含有することを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子は、 Y_2O_3 を4～12モル%含有することを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】ペロブスカイト型複合酸化物が Na_xNbO_3 （ただし、 $0.95 \leq x \leq 1.02$ ）であることを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項4】ペロブスカイト型複合酸化物のモル比による組成式を、 $(1-y)Na_xNbO_3-y(M1_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M2_b)O_f$ と表したとき、前記M1がK、Na、Li、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種、前記M2がTi、V、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種であり、前記x、y、a、bおよびfが

$$0.95 \leq x \leq 1.02$$

$$y \leq 0.08$$

$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 < b \leq 1$$

fは任意

を満足することを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれか記載の圧電磁器。

【請求項5】第一遷移金属のうち少なくとも1種を酸化物換算で全量中0.01～3重量%含有することを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項6】圧電基板の対向する面に一對の電極を形成してなる圧電共振子であって、前記圧電基板が、請求項1乃至5のうちのいずれかに記載の圧電磁器からなることを特徴とする圧電共振子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電磁器および圧電共振器に関し、特に、高周波領域で好適に用いられる圧電磁器および圧電共振器に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、無線通信や電気回路に用いられる周波数の高周波化が進んでおり、これに伴って、これらの電気信号に対して用いられる圧電共振子（発振子を含む概念で用いる）は高い周波数領域に対応したものが要求され、開発が行われている。最近、特に、高い周波数領域に対応できる厚み縦振動モードや厚み滑り振動モードを利用した共振子、および周波数定数の高い圧電材料の開発が進められている。

【0003】厚み縦振動モードや厚み滑り振動モードを利用した共振子では、共振周波数は圧電素子の厚みによ

り決定される。従来から広く知られているチタン酸鉛系発振子では、厚み縦振動の3倍波を用いた場合、発振周波数が33.86MHzの時に素子厚みは約230 μ m、厚み滑り振動の基本波を用いた場合、発振周波数が8.0MHzの時に素子厚みは約180 μ mであった。

【0004】このように、厚み縦振動の3倍波を使用した場合、周波数定数が厚み滑り振動の基本波の周波数定数に比べ約5倍大きい。しかしながら、厚み縦振動の3倍波を使用した場合には、低周波数領域に存在する厚み縦振動モードの基本波振動や、高周波数領域に存在する5倍波振動にて発振条件を満足してしまい、誤って発振してしまうという問題があった。

【0005】この現象は、発振条件が発振子とICのゲインおよび位相により決定され、また、発振回路のICは周波数が高くなるに従いゲインが小さくなっていくため、起こりうる現象で、発振回路の回路定数を最適化することで誤発振を抑制している。

【0006】しかしながら、温度変化した時に回路定数も変化してしまい、誤発振することがあるため、高周波領域で使用する場合においても、基本波振動を用いることが望ましく、従って、高い周波数定数を有する圧電材料が望まれていた。また、より高い周波数領域の圧電素子を得るため、薄肉化の際、加工歩留まりの高い圧電磁器が望まれていた。

【0007】近年、高い周波数定数、高い圧電性を示すセラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されている。

【0008】ニオブ酸アルカリ系の酸化物の中でも、ニオブ酸ナトリウム($NaNbO_3$)は、ペロブスカイト(ABO_3)型の酸化物であるが、例えば、Japan Journal of Applied Physics, p. 322, vol. 31, 1992に記載されているように、それ自身では、-183℃付近よりも低い温度下でのみ強誘電性を示し、圧電共振子および発振子用材料の一般的な使用温度である-20～80℃の範囲においては圧電性を示さず、圧電材料としての利用ができない。

【0009】ところが、 $NaNbO_3$ を主成分とし、副成分として $A_{0.5}BO_3$ 型化合物の $Ba_{0.5}NbO_3$ や $Sr_{0.5}NbO_3$ を含有させると、特定の温度範囲において圧電性を示すようになることが、例えば、特開平9-165262号公報に記載されている。このような圧電セラミックスは、比誘電率が1060以下、機械的品質係数が40～660、周波数定数は径方向扭り振動モードの基本波において2680～3560KHz・mmであり、高周波領域で使用される共振子や発振子としての良好な特徴を有している。

【0010】一方、ニオブ酸ナトリウム・リチウム($Na_xLi_yNbO_3$)系セラミックスは、 $NaNbO_3$ を主成分とし、副成分として $LiNbO_3$ を含むものであ

り、比誘電率が低く、高周波用フィルタ等に良好であることが、例えば、特公昭56-29396号公報に記載されている。特公昭56-29396号公報では電気機械結合係数が約56%、抗折強度が160MPaといった特徴を有していることが記載されている。

【0011】また、 $K_xNa_yLi_zNbO_3$ 系セラミックスでは、高い圧電性を得るために、 $K_xNa_yLi_zNbO_3$ 系セラミックスの $NaNbO_3$ の占める割合は、全量中モル分率で約0.9以下の割合にすることが好ましく、例えば、特開平11-228226号公報に記載される圧電材料は、全量中のモル分率で約0.75~0.9の $NaNbO_3$ を含有する $K_xNa_yLi_zNbO_3$ 系セラミックスを主成分とするものであった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】近年の電子機器の高周波化において、圧電磁器の薄肉化が進められているが、これらの特開平9-165262号公報および特開平11-228226号公報に開示された圧電磁器では、低い緻密性や巨大結晶粒の存在等により、磁器厚みが100 μm 以下の圧電素子を得る場合、加工時に破損し、加工歩留まりが50%以下と低いものであった。

【0013】また、これらの公報に開示された $NaNbO_3$ 系セラミックスは、副成分を添加すると良好な圧電特性を示すが、添加量が増加してゆくと、Tcが低下するため圧電性が低下し、例えば、リフロー半田付け時の温度(約250℃)に曝された場合には、機械的品質係数が劣化し圧電共振子として使用できないという問題があった。

【0014】本発明は、強度を向上できる圧電磁器および圧電共振器を提供することを目的とし、さらには、強度を向上できるとともに、厚み滑りモードを利用した場合において、機械的品質係数が高く、周波数定数が高い圧電磁器および圧電共振器を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器は、金属元素として、少なくともNaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3~3重量%含有するものである。

【0016】このような圧電磁器では、例えば、 Y_2O_3 を4~12%含有する部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子は、焼結過程に於いて、NaおよびNbを含有する、例えば、 Na_xNbO_3 (ただし、 $0.95 \leq x \leq 1.02$)からなるペロブスカイト型複合酸化物と殆ど固溶反応を起こさず、粒界に存在するため、ペロブスカイト型複合酸化物の粒成長を抑制し、組織を微細化し、抗折強度を向上できる。

【0017】一方、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子は、安定化されていないジ

ルコニアと異なり、1100℃付近にマルテンサイト変態による異常膨張を示さないことから、ペロブスカイト型複合酸化物を主体とする磁器内部において、電気的特性の劣化原因となるマイクロクラックを多数発生させないので、添加量を増加しても、電気的特性を大きく低下させることがない。

【0018】特に、ペロブスカイト型複合酸化物のモル比による組成式を、 $(1-y)Na_xNbO_3-y(M_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M_{2b})O_f$ と表したとき、前記M1がK、Na、Li、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種、M2がTi、V、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種であり、前記x、y、a、b、fが、 $0.95 \leq x \leq 1.02$ 、 $y \leq 0.08$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、fは任意、を満足することにより、特に、厚み滑りモードを利用した時の機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数が1700KHz \cdot mm以上の優れた特性を有し、かつ、抗折強度が180MPa以上である圧電磁器を得ることができる。

【0019】また、副成分の $(M_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M_{2b})O_f$ において、Liの一部または全部をNaおよび/またはKで置換することにより、周波数定数を高くすることができる。

【0020】さらに、上述の圧電磁器に対し、第一遷移金属(原子番号21のScから29のZnまでの元素)の少なくとも1種を、酸化物換算で全量中0.01~3重量%含有することが望ましい。これらの元素を含有することにより、機械的品質係数を高くすることができる。

【0021】本発明の圧電共振子は、圧電基板の対向する面に一對の電極を形成してなる圧電共振子であって、圧電基板が上記圧電磁器からなるものである。上記したように、圧電基板の抗折強度を向上できるため、厚みが薄い圧電磁器を歩留まり良く作製でき、例えば、厚み滑り振動を用いて高周波で作動する圧電共振子を作製する場合であっても、圧電磁器が破損することがなく、圧電共振子の製造歩留まりを向上できる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器は、金属元素として、少なくともNaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3~3重量%含有する必要がある。

【0023】これは、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3~3重量%含有する場合には、抗折強度を向上できるからであり、一方、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子が0.3重量%より少ない場合、抗折強度を向上させる効果が小さく、含有量が3重量%を超えると、焼結性が低下し、抗折強度が低下するばかりでなく、電気的特性も低下してしまうからである。

【0024】圧電磁器中の部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子量は、抗折強度を向上するとともに、電気的特性を向上するという点から全量中0.7～2重量％であることが望ましい。

【0025】部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子は、焼成温度の範囲内でマルテンサイト変態を起こさないものであれば良い。たとえば、CaO、MgOからなる安定化剤を16モル％以上含有するジルコニア、 Y_2O_3 からなる安定化剤を8モル％以上含有するジルコニアが一般的に安定化ジルコニアであり、CaO、MgOや Y_2O_3 の含有量が上記より少ない場合が部分安定化ジルコニアである。

【0026】部分安定化ジルコニアおよび／または安定化ジルコニアの安定化剤としては、電気的特性における機械的品質係数の向上という点から、 Y_2O_3 が望ましく、特に Y_2O_3 を4～12モル％含有することが、機械的品質係数を向上させるという理由から望ましい。

【0027】部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子の結晶粒子の平均結晶粒径は、ペロブスカイト型複合酸化物内に固溶する割合を低くし、電気的特性の劣化を防止するという点から、0.5～1.0 μm であることが望ましい。

【0028】また、NaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物としては、ペロブスカイト型複合酸化物粒子が Na_xNbO_3 （但し、 $0.95 \leq x \leq 1.02$ ）であることが、機械的品質係数（ Q_m ）を高める点から望ましい。

【0029】ペロブスカイト型酸化物としては、特に、モル比による組成式を、 $(1-y)Na_xNbO_3-y(M1_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M2_b)O_f$ と表したとき、M1がK、Na、Li、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種、M2がTi、V、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種であり、前記x、y、a、b、fが、 $0.95 \leq x \leq 1.02$ 、 $y \leq 0.08$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、fは任意、を満足することが、特に厚み滑り振動モードを利用した時の機械的品質係数（ Q_m ）を500以上、周波数定数を1700KHz・mm以上、かつ、抗折強度を180MPa以上とできるため望ましい。

【0030】主成分の Na_xNbO_3 は、機械的品質係数（ Q_m ）を500以上に高めるため、xの値を0.95～1.02とすることが望ましい。また、主成分と副成分とのモル分率であるyは、機械的品質係数（ Q_m ）を高めるとい点から、0.08以下含有することが望ましい。即ち、主成分の Na_xNbO_3 は0.92以上存在することが望ましい。

【0031】また、副成分は、 ABO_f で表される化合物であって、Aは $(M1_{1-a}Bi_a)$ 、Bは $(Li_{1-b}M2_b)$ である。ただし、M1はK、Na、Li、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種、M2はT

i、V、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種である。また、aは、 $0 \leq a \leq 1$ 、bは、 $0 < b \leq 1$ の範囲の数で、fは任意の数である。ただし、fは3が代表的な値であるが、含まれる元素の価数や組み合わせによって変化する。

【0032】ここで、少なくともNaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる粒子は、平均粒径が0.5 μm よりも小さくなると電気的特性が大きく低下し、4 μm よりも大きくなると抗折強度が劣化するため、0.5～4 μm の平均粒径を有することが望ましい。

【0033】また、副成分 $(M1_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M2_b)O_f$ において、Liの一部または全部をNaおよび／またはKで置換することが、磁器の周波数定数を高く維持できるという点から望ましい。

【0034】さらに、第一遷移金属のうち少なくとも1種を酸化物換算で全量中で0.01～3重量％含有することが、機械的品質係数（ Q_m ）を向上するという点から望ましい。特に0.2～1重量％含有することが望ましい。

【0035】第一遷移金属として、機械的品質係数（ Q_m ）を大きくする効果が高いという理由から、第一遷移金属として、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niのうち少なくとも1種、特にMnを酸化物換算で全量中0.01～3重量％含有することが望ましい。第一遷移金属の含有量が増加すると、それらの金属元素の一部が、第2相を形成し、結晶粒子の粒界部などに存在する可能性があるが、磁器組成が本発明の範囲内であれば何ら差し支えない。

【0036】なお、添加する第一遷移金属の少なくとも1種は、機械的品質係数（ Q_m ）の向上効果が高いという理由から、ペロブスカイト型複合酸化物の結晶粒子内に固溶していることが好ましい。

【0037】本発明の圧電磁器は、ペロブスカイト型複合酸化物の結晶粒子を主成分とし、この主結晶粒子の粒界に、部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子が分散した組織を有しているが、ジルコニアが主結晶粒子内に少々固溶する場合もある。

【0038】本発明の圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、出発原料に主成分として、 Na_2CO_3 と Nb_2O_5 、また、副成分として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、さらに第一遷移金属の酸化物として、 Sc_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 の各粉末を所定の割合で混合し、850～1050℃で3～5時間仮焼した後、粉碎することによって、上記したような所望の材料組成の基本粉末を作製する。

【0039】この粉末と Y_2O_3 で部分的に安定化された

ZrO₂または安定化されたZrO₂を所定の割合で混合した後、有機バインダーを混合し、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、大気中などの酸素含有雰囲気において、1050～1350℃で2～5時間焼成することによって磁器を得ることができる。

【0040】なお、添加する第一遷移金属の酸化物は、上記の作製プロセス中、調合時だけでなく、仮焼した粉体に対して混合しても同様な効果が得られる。また、使用する原料粉末としては炭酸塩や酸化物だけでなく、酢酸塩または有機金属などの化合物のいずれであっても、焼成などの熱処理プロセスによって酸化物になるものであれば差し支えない。

【0041】また、本発明の圧電磁器においては、原料粉末などに微量含まれるRbやHfなどの不可避不純物が混入する場合があるが、特性に影響のない範囲であれば何ら差し支えない。

【0042】以上のように構成された圧電磁器では、部分安定化ジルコニア粒子および／または安定化ジルコニア粒子は、粒界面に存在するため、ペロブスカイト型複合酸化物の粒成長を抑制し、組織を微細化し、抗折強度を向上できるとともに、1100℃付近にマルテンサイト変態による異常膨張を示さないことから、ペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする磁器内部において、電気的劣化原因となるマイクロクラックを多数発生させないので、添加量を増加しても、電気的特性を大きく低下させることがない。

【0043】また、上記した特定の組成を有することにより、特に厚み滑りモードを利用した時、機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数が1700KHz・mm以上の優れた特性を有し、かつ、抗折強度を180MPa以上とすることができ、圧電磁器の破損を防止できる。

【0044】本発明の圧電共振子は、圧電基板の対向する面に一對の電極を形成してなる圧電共振子であって、圧電基板が上記した圧電磁器からなるものである。上記した圧電磁器を圧電基板として用いることにより、電気的に良好な特性を有するとともに、抗折強度を向上でき、破損を防止できる。

【0045】

【実施例】出発原料として、K₂CO₃、Na₂CO₃、Li₂CO₃、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、MgCO₃、Bi₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、V₂O₅、Ta₂O₅、Sb₂O₅粉末を用い、さらに第一遷移金属の酸化物として、Sc₂O₃、TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO、CuO、ZnOの各粉末を用いて、圧電磁器の組成が表1、2に示す値となるように秤量した。

【0046】この混合物をZrO₂ボールを用いて12時間湿式混合した。次いで、この混合物を乾燥した後、大気中において1000℃で3時間仮焼した。該仮焼後に、平均粒径1μmの安定化ZrO₂または部分安定化ZrO₂を表1、2に示す量だけ秤量、添加し、再度湿式混合した。その後、この粉砕物にポリビニルアルコール(PVA)などのバインダーを混合して造粒した。

【0047】得られた粉末を150MPaの圧力で幅25mm×長さ35mm×厚さ1.5mmの寸法からなる角板状にプレス成形した。この成形体を大気中において1150～1350℃で2時間焼成した。得られた磁器を0.5mmの厚みになるまで研磨した。

【0048】さらに、この磁器を幅5mm×長さ30mm×厚み0.50mmの短冊形状に加工し、これらの端面部に銀電極を形成した後、200℃のシリコンオイル中で3～5kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。この後、短冊を0.25mmの厚さまで研磨し、それらの上下面に、銀電極を蒸着し、幅1.5mm×長さ4.5mmの厚み滑りモードの圧電素子を作製した。

【0049】そして、これらの圧電素子の静電容量、共振・反共振周波数、共振抵抗をインピーダンスアナライザーで測定し、機械的品質係数(Q_m)、厚み滑り振動モードの基本波振動における周波数定数を求めた。さらに、抗折強度はJIS R1601に従い4点曲げ強度を評価した。得られた結果を表1、2に表記した。

【0050】なお、本発明の試料の結晶構造を調べた結果、主成分であるペロブスカイト型のXRDパターンと添加したZrO₂のXRDパターンが確認された。

【0051】

【表1】

試料 No	ZrO ₂ 含有量 重量%	安定化剤		(1-y)Nb ₂ O ₅ -y(M1 _{1-x} Bi _x)(Li _{1-y} M2 _y)O ₂								遷移金属		曲げ強度 (MPa)	機械的品質 係数 Qm	周波数定数 (kHz・mm)
		種類	含有量 mol%	x	y	M1	a	M2	b	f	種類	含有量 重量%				
* 1	—	—	—	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	155	1205	1700	
* 2	0.15	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	165	1200	1820	
3	0.30	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	185	1180	1870	
4	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	205	1170	1920	
5	1.50	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	225	1155	1900	
6	2.00	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	200	1025	1820	
7	3.00	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	240	840	1740	
* 8	5.00	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	170	405	1600	
9	0.70	Y ₂ O ₃	4	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	190	1200	1880	
10	0.70	Y ₂ O ₃	10	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	220	1160	1850	
11	0.70	Y ₂ O ₃	12	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	225	1140	1790	
12	0.70	CaO	16	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	200	860	1720	
13	0.70	MgO	16	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.50	195	750	1750	
14	0.70	Y ₂ O ₃	8	0.92	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	180	370	1720	
15	0.70	Y ₂ O ₃	8	0.95	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	215	500	1750	
16	0.70	Y ₂ O ₃	8	0.98	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	215	700	1800	
17	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	210	610	1820	
18	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.02	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	210	500	1800	
19	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.05	0.03	K Li	0.333	Nb	0.833	3	—	—	180	370	1900	

【0052】

【表2】

試料 No.	ZrO ₂ 含有量 重量%	安定化剤		(1-y)Na ₂ NbO ₇ -y(M ₁ _{1-a} Bi _a)(Li _{1-b} M ₂ _b)O ₇							遷移金属		曲げ強度 (MPa)	機械的品質 係数 Q _m	周波数定数 (kHz・mm)
		種類	含有量 mol%	x	y	M ₁	a	M ₂	b	f	種類	含有量 重量%			
20	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.01	Li	0.500	Nb	0.750	3	-	-	210	500	1950
21	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.02	Li	0.500	Nb	0.750	3	-	-	215	560	1920
22	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.05	Li	0.500	Nb	0.750	3	-	-	215	545	1900
23	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.08	Li	0.500	Nb	0.750	3	-	-	210	500	1870
24	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.10	Li	0.500	Nb	0.750	3	-	-	210	360	1830
25	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.02	-	1.000	Nb	0.500	3	-	-	210	520	1700
26	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.02	K	0.500	Nb	0.750	3	-	-	220	580	1850
27	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.02	Na	0.500	Nb	0.750	3	-	-	210	530	1830
28	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.05	K Li	-	Ta Nb	1.000	3	-	-	210	505	1820
29	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.05	K Li	-	Sr Nb	1.000	3	-	-	210	500	1800
30	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.05	K Li	-	Ta	1.000	3	-	-	210	515	1750
31	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Ba	0.500	Nb	0.750	3	Mn	0.50	190	1005	1860
32	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li	0.667	Nb	0.750	3	Mn	0.50	200	1000	1780
33	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li	0.250	Nb	0.750	3	Mn	0.50	220	1105	1870
34	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li	0.083	Nb	0.750	3	Mn	0.50	210	860	1740
35	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	K	0.500	Ti	1.000	3	Mn	0.50	205	995	1740
36	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Na	0.500	Ti	1.000	3	Mn	0.50	200	1010	1720
37	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li K	0.500	Nb	0.833	3	Cr	0.50	215	1110	1700
38	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li K	0.333	Nb	0.833	3	Mn	0.01	210	720	1820
39	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li K	0.333	Nb	0.833	3	Mn	1.00	225	1005	1890
40	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li K	0.333	Nb	0.833	3	Mn	3.00	210	530	1850
41	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Sr	0.500	Nb	0.833	3	Mn	3.00	185	985	1880
42	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Ca K	0.500	Nb	0.833	3	Mn	3.00	185	860	1820
43	0.70	Y ₂ O ₃	8	1.00	0.03	Li K	0.333	V	0.833	3	Mn	3.00	190	1160	1710

【0053】本発明の試料No. 3～7、9～43は、機械的品質係数(Q_m)が300以上、特に500以上、周波数定数が1700kHz・mm以上でかつ、曲げ強度が180MPa以上であり、加工性と圧電性の両特性において優れていることがわかる。

【0054】即ち、試料No. 1～No. 8から、含有する安定化ZrO₂又は部分安定化ZrO₂が範囲内であれば180MPa以上の曲げ強度を示すことが判る。範囲外である試料No. 1、2では含有による曲げ強度向上の効果が見られず、試料No. 8では焼結性が低下し、曲げ強度が180MPa以下となり、機械的品質係数(Q_m)および周波数定数が低下した。

【0055】また、試料No. 9～13に示すように、Y₂O₃やCaO、MgOで安定化されたジルコニアを用いれば曲げ強度、機械的品質係数(Q_m)、周波数定数の何れも優れた特性を示す。特に、Y₂O₃で安定化されたジルコニアを用いた試料No. 4、5、10、11においては曲げ強度が200MPa以上、機械的品質係数

(Q_m)が1100以上、周波数定数が1790kHz・mm以上と優れた特性を示す。また、Y₂O₃で部分安定化されたジルコニアを含有した試料No. 9においても、曲げ強度、機械的品質係数(Q_m)、周波数定数の何れも優れた特性を示す。

【0056】さらに試料No. 14～19から、主成分におけるNa量のモル比xの値が0.95～1.02の範囲で、機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数1700kHz以上、曲げ強度が210MPa以上であることがわかる。機械的品質係数(Q_m)は、xの値が小さくなると向上し、0.98付近でピークを示すことがわかる。

【0057】副成分(M₁_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M₂_b)O₇のモル分率(含有比)yが0.08以下である、例えば試料No. 20～24は、機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数が1800kHz以上、曲げ強度が200MPa以上であることがわかる。

【0058】試料No. 25～37示すように、副成分

$(M1_{1-a}Bi_a)(Li_{1-b}M2_b)O_f$ のM1、Bi量aおよびM2、Li量bが本発明の範囲内である場合、高い曲げ強度、機械的品質係数(Q_m)を示しつつ、周波数定数は1800kHz・mm以上を維持することが判る。

【0059】さらに、試料No. 38~40から、第一遷移金属の量が0.01~3重量%の範囲で、機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数1700kHz以上、曲げ強度が200MPa以上であることがわかる。特に、含有量が1重量%でピークを示すことがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明の圧電磁器では、金属元素として少なくともNaおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子を全量中0.3~3重量%含有するため、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子は、焼結過程に於いて、

ペロブスカイト型複合酸化物粒子と殆ど固溶反応を起こさず、粒界部に存在するため、ペロブスカイト型複合酸化物の粒成長を抑制し、組織を微細化し、抗折強度を向上できる。

【0061】また、部分安定化ジルコニア粒子および/または安定化ジルコニア粒子は、1100℃付近にマルテンサイト変態による異常膨張を示さないことから、ペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする磁器内部において、電気的劣化原因となるマイクロクラックを多数発生させないので、添加量を増加しても、電気的特性を大きく低下させることがない。

【0062】そして、ペロブスカイト型複合酸化物として、特定の組成を有することにより、特に、厚み滑りモードを利用した時の機械的品質係数(Q_m)が500以上、周波数定数が1700kHz・mm以上の優れた特性を有し、かつ、抗折強度が180MPa以上とすることができ、圧電磁器の破損を防止して、加工性を向上できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA07 AA08 AA09
AA10 AA16 AA17 AA19 AA20
AA21 AA42 AA43 BA10 CA01